

(54) DRY ETCHING METHOD

- (11) 60-77429 (A) (43) 2.5.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-184399 (22) 4.10.1983
 (71) ASAHI GLASS K.K.(1) (72) MAKOTO SEGAMI(3)
 (51) Int. Cl⁴. H01L21/302, C09K13/08

PURPOSE: To prevent or remove the etching residue or produced polysilicon and to suppress the etching of a semiconductor material by etching the semiconductor material with gas which contains at least C, F, O and compounds simultaneously contained as indispensable components.

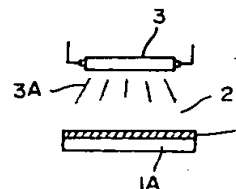
CONSTITUTION: Perfluoroepoxides such as $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ or perfluoro cyclic ethers such as $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ is suitable gas, and a mixture of two or more gases containing mainly solely any of them or hexafluoropropylene oxide is employed. When trifluoromethane is mixed at the etching time of SiO_2 , PSG for these compounds, the formation of polymer can be particularly suppressed while holding the selectivity of the primary Si and a photoresist, and when Cl_2 is mixed at the etching time of the polysilicon or metallic film, the etching of high selectivity can be performed at a high speed, and when suitable amount is mixed with hexafluoropropylene oxide, it is similarly effective.

(54) SEPARATING METHOD OF ORGANIC MATERIAL

- (11) 60-77430 (A) (43) 2.5.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-184521 (22) 4.10.1983
 (71) OKI DENKI KOGYO K.K. (72) HIDEYUKI WAKANA
 (51) Int. Cl⁴. H01L21/306

PURPOSE: To completely remove an organic material from a substrate by emitting ultraviolet rays to H_2O_2 water contacted with an organic material film on the substrate, injecting the H_2O_2 water emitted with the ultraviolet rays to the film, or alternately contacting heated sulfuric acid or H_2O_2 water with the film after emitting the ultraviolet rays.

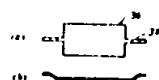
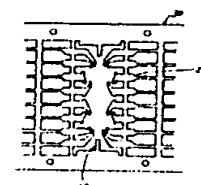
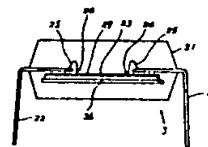
CONSTITUTION: Ultraviolet rays 3A is emitted with sufficient illumination to generate radical O and O_2 , an organic material film is oxidized, and isolated from a substrate 1A. When the concentration of H_2O_2 water 2 and pH are selected, strong oxidation occurs. The H_2O_2 water does not corrode the metal, but only the film 1 is removed. Since dangerous strong acid is not used, it is safety, and the treating time can be shortened. After ultraviolet rays 3A are emitted, the sulfuric acid may be contacted with the film 2. If the heated sulfuric acid and the H_2O_2 are alternately contacted with the film 2, the effect can be further obtained.

**(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

- (11) 60-77432 (A) (43) 2.5.1985 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-186142 (22) 5.10.1983
 (71) FUJITSU K.K. (72) AKIHIRO KUBOTA(4)
 (51) Int. Cl⁴. H01L21/50, H01L21/58, H01L21/60, H01L23/28

PURPOSE: To enable to use a conventional facility when manufacturing a sealing unit for superposing the inner ends of leads on a semiconductor element by employing a structure that a bar led from a die stage of a metal plate to the outside is contacted with a pinch bar drawn from a cradle of a lead frame to the inside.

CONSTITUTION: Semiconductor element 23 is mounted on a die stage 36, and a polyimide tape 24 is bonded to the surface of the element except the electrode 24. When a bar 36a is bonded to a pinch bar 38 of a lead frame 30, the inner end of the lead 22 is superposed on the front surface of the element 23. The electrode 24 and the inner end of the lead 22 are coupled via wirings 25, and an integrated structure is sealed with plastic. Finally, an unnecessary portion of the frame 30 is cut, the lead 22 is bent to complete it. Since the lead frame which affects the machining after sealing can be formed in the same manner as the conventional one, a conventional manufacturing facility can be commonly used. The conventional facility can be commonly used in the same manner as the case of containing a chip capacity.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-77429

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月2日

H 01 L 21/302
C 09 K 13/08

F-8223-5F
7003-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ドライエッチング方法

⑯ 特 願 昭58-184399

⑰ 出 願 昭58(1983)10月4日

⑱ 発 明 者	瀬 上 信	船橋市東中山2-13-21
⑱ 発 明 者	寺 瀬 邦彦	東京都大田区北千束2-45-17
⑱ 発 明 者	飯 田 進也	東京都西多摩郡羽村町神明台2-1-1
⑱ 発 明 者	小 松 英雄	東京都西多摩郡羽村町神明台2-1-1
⑲ 出 願 人	旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑲ 出 願 人	国際電気株式会社	東京都港区虎ノ門1丁目22番15号
⑳ 代 理 人	弁理士 内 田 明	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ドライエッチング方法

2. 特許請求の範囲

1. 半導体材料のドライエッチング方法において、少なくとも炭素、弗素及び酸素を同時に含む化合物を必須成分とするガスによりエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。
2. 少なくとも炭素、弗素及び酸素を同時に含む化合物がパーフルオロエボキサイド類である特許請求の範囲第1項記載のドライエッチング方法。
3. 半導体材料のドライエッチング方法において、少なくとも炭素、弗素及び酸素を同時に含む化合物を必須成分とするガスにより、エッチング残渣や生成ポリマーを除去し、又はこれらの生成を防止し、あるいは半導体材料の腐食を抑制する工程を有することを特徴とするドライエッチング方法。

4. 少なくとも炭素、弗素及び酸素を同時に含む化合物がパーフルオロエボキサイド類である特許請求の範囲第3項記載のドライエッチング方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、半導体集積回路(IC)の微細パターン形成に用いるドライエッチング方法に関する。

ドライエッチング技術の進歩により、ICの各素子を構成するパターン寸法をより微細化できるようになり、ICの高性能化や高集積度化をもたらしめている。ドライエッチング方法には、化学反応を利用したバレル型プラズマエッチング方法、又はアルゴン等の不活性ガスやテトラフルオロメタン等の反応性ガスを用いたイオンエッチング、イオンビームエッチング方法等が知られている。これらの方法に用いるエッチングガスとしては、四塩化炭素、三塩化硼素等の塩素系化合物あるいは、テトラフルオロメタン等のフロン類、又はこれらと酸素等との混合ガ

スが一般的である。

エッチングガスの選定は、あらゆるエッチング特性に影響を与え、極めて重要である。例えば、エッチングすべき酸化シリコン膜やPSG(リン珪酸ガラス)膜と、下地となつてゐるシリコンや保護マスクとして使用するレジスト膜とのエッチング速度比を大きくできること、あるいはエッチング残渣やポリマーの生成を防止する必要等から最適なエッチングガスの探索が進められている。前者の目的のために、テトラフルオロメタンと水素との混合ガスを、又後者の目的のために、エッチングガス中に酸素や二酸化炭素を混合する試みがなされている。しかしながら、エッチング残渣やポリマーを除去したり、あるいはその生成を良く防止できるエッチングガスは、エッチング速度比いわゆるエッチングの選択性が低下する傾向にあり、両者の効果が共に優れたガスの探索が望まれている。

本発明者等は、ポリマー生成等がなくしかもエッチングの選択性が良好なエッチングガスの

探索を鋭意進めた結果、少なくとも炭素、弗素及び酸素を同時に含む化合物が極めて効果的であることを見出すことができた。かかる化合物による、半導体材料のドライエッチングにおいては、ポリマー生成等がなくしかも選択性が良好である。さらには、本発明以外のエッチングガスによる半導体材料のドライエッチングにおいて、本発明のエッチングガスをポリマー生成等の防止又は除去に使用できることも合わせて見出すことができた。

すなわち、本発明は半導体材料のドライエッチング方法において、少なくとも炭素、弗素及び酸素を同時に含む化合物を必須成分とするガスによりエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法及び、かかる化合物を必須成分とするガスにより、エッチング残渣や生成ポリマーを除去し、又はこれらの生成を防止し、あるいは半導体材料の腐食を抑制する工程を有することを特徴とするドライエッチング方法に関するものである。

エッチングすべき半導体材料には例えば Si_3N_4 、poly-Si、Al 等の他、 SiO_2 、PSG(リン珪酸ガラス)、Mo、W、Ti、Ta、Al 合金 (Al-Si、又は Al-Cu、又は Al-Si-Cu 等)、MoSi、WSi、TiSi、TaSi 等が知られているが、本発明に用いるエッチングガスはこれらの材料に対し適用可能である。又、 SiO_2 や PSG のエッチングにおいては、下地の Si や保護マスクのレジスト膜とのエッチング速度比を、あるいは SiO_2 膜上の pol-Si 膜のエッチングにおいては、 SiO_2 やレジスト膜とのエッチング速度比を大きくとれる等、いわゆるエッチングの選択性が良好である。一方、本発明に用いるエッチングガスにより、従来から問題となつてゐるポリマー生成やエッチング残渣あるいは Al 系材料の腐食について良く阻止できることが判明した。テトラフルオロメタン等のフロン系ガスによる Si のエッチングでは Si 表面にフッロカーボンポリマーが堆積しやすく、又四塩化炭素等の塩素系ガスによる Al のエッチングでは下地材料の SiO_2 上に

ポリマー残渣が生じやすく、又 Al-Si や Al-Si-Cu 等の Al 合金においては Si や Cu によるエッチング残渣が生じやすい等の問題がある。さらには、Al 系半導体材料のエッチング終了後に Al 腐食物が生じ、素子のオープン不良の原因となつてゐる。これらの問題は、エッチングガスとして本発明方法のガスを用いることにより、又はいわゆるプラズマクリーニング剤として本発明方法のガスを用いることにより解決し得る。このように、ポリマーやエッチング残渣あるいは Al 腐食物の生成を防止できるばかりでなく、エッチング室内の塩素化合物を中心とした汚染物質の除去にも役立つという優れた効果も同時に有している。

本発明方法に用いるエッチングガスは、少なくとも炭素、弗素及び酸素の3元素を同時に含む化合物である。例えば、ヘキサフルオロプロピレンオキサイド等のエポキシイド類、(2,2-ジクロロ-1,1-ジフロロエチル)メチルエーテル等のエーテル類、ヘキサフルオロアセト

ン等のケトン類、トリフルオロアセチルフルオリド等のカルボン酸の誘導体、2,2,2-トリフルオロエタノール等のアルコール類、三フッ化メタンスルホン酸等のスルホン酸類等を挙げることができる。特に、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFCF}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{O}$ で表わされるパーフルオロエポキシイド類又は、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 等のパーフルオロエポキシイド以外のパーフルオロ環状エーテル類が好適である。これらの各種化合物は、単独で用いてもよく、二種以上の混合物として用いてもよいが、エポキシイド類特にヘキサフルオロプロピレンオキシイド($\text{CF}_3\text{CFCF}_2\text{O}$)(以下、6FPO という)を主体とすることが好ましい。

前記化合物に対し、従来より知られている各種エッチングガスを混合すると種々の特徴を出ることができる。例えば、 SiO_2 、PSG のドライエッチングにおいては、トリフルオロメタンを混合使用することで、下地材料の Si 及びフオ

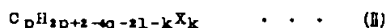
トレジストとの選択性を保持したまま、特にポリマーの形成を抑制する効果が高い。又、poly-Si や Mo, Ti, W, Ta 等の金属膜のエッチングにおいては、塩素ガスを混合使用することにより、大きなエッチング速度とともに、高い選択エッチングが可能となる。混合割合については、6FPO を混合する場合について述べれば、体積比で $6\text{FPO} / \text{CHF}_3 = 0.01 \sim 5.0$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.0$ 、 $6\text{FPO} / \text{Cl}_2 = 0.5 \sim 4.0$ 、好ましくは $1.0 \sim 2.0$ が適当である。勿論、6FPO 等を単独に使用した場合にも、従来に比し速いエッチング速度と、高い選択エッチング性及び同時にポリマー生成がない点等について優れている。

混合使用可能なその他のエッチングガスとしては、以下の化合物を例示し得る。例えば、下記一般式(I)で表わされる飽和ハロゲン化炭化水素類、又は下記一般式(II)で表わされる不飽和ハロゲン化炭化水素類である。



(但し、 $1 \leq n \leq 10$ 、 $1 \leq m \leq 22$ 、

$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 又は I を示す。)



(但し、 $1 \leq p \leq 4$ 、 $q = \text{三重結合の数}$ 、

$l = \text{二重結合の数}$ 、 $1 \leq k \leq 8$ 、 $\text{X} =$

$\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 又は I を示す。)

上記一般式(I)で表わされる化合物としては、トリフルオロメタン、テトラフルオロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、トリブロモメタン、テトラブロモメタン、トリヨードメタン、ブロモトリフルオロメタン、ジブロモジフルオロメタン、ヨードトリフルオロメタン、ジヨードジフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ブロモクロロメタン、トリクロロブロモメタン、塩化エチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、臭化エチル、ジブロモエタン、テトラブロモエタン、ヨウ化エチル、クロロペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパン等である。又、

上記一般式(II)で表わされる化合物としては、ジフルオロアセチレン、トリクロロエチレン、臭化ビニル、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン等を挙げることができる。これら以外の化合物としては、オクタフルオロシクロブタン、六弗化イオウ、三弗化窒素、三弗化塩素、三塩化リン、三塩化硼素、三臭化硼素、四塩化炭素、四弗化炭素、二酸化炭素、一酸化炭素、酸素、塩素、ヘリウム、臭素、弗素、ヨウ素、水素、窒素等の各種公知ないし周知のエッチングガスを例示し得る。

次に、本発明の実施例について、さらに具体的に説明する。

実施例 1

リン 8 多を含む PSG 膜 $0.8 \mu\text{m}$ を Si ウエハ上に堆積した試料に東京応化製のポジ型ホトレジスト OFPR 800 を付着し、パターン形成のための露光、現像により作成した。本サンプルをカソード電極上に設置し、 O_2/F_2 100 ml/min 、 OHF 50 ml/min の割合でエッチング系内に導入

し、その圧力を8 paに保持した状態で高周波(13.56 MHz)出力0.8 KW(0.3 W/cm²)を印加し、エッチングを行なった。分光分析によるモニタで終点検出した結果13分でエッチングが終了した。この時のPSG/Si、PSG/ホトレジストのエッチング速度比はそれぞれ10.2、12.8であつた。また、このエッチング条件下では、電極上はもちろんエッチング系内にもポリマの形成は全く観察されなかつた。

実施例2

実施例1に使用したと同一仕様のサンプルをカソード上に載置し、C₃F₈O 100 ml/minのガスを導入し、圧力を5 paとして、0.8 KWの高周波出力の条件でエッチングを行なった。その結果PSGのエッチ速度は600 Å/minであり、PSG/Si、PSG/ホトレジストの選択比はそれぞれ9.2、8.0であつた。

実施例3

シリコンウエハ上の0.9 μmのSiO₂膜上にポリシリコン膜0.4 μm厚さにOVD法により形成

し、実施例1と同様な方法によりホトレジスト膜によりパターンマスク形成を行なった。この試料をエッチング室に挿入し、C₃F₈Oガス50 ml/min、O₁: 50 ml/minをエッチング系内に導入し、ガス圧力を20 paとして放電を行ない、ポリシリコン膜のエッチングを行なった。その結果ポリシリコンのエッチ速度は2000 Å/min、下地SiO₂及びホトレジスト膜との選択比はそれぞれ15及び9の値が得られた。

実施例4

シリコン酸化膜上に形成した厚さ1000 Åのポリシリコン膜と、その上に形成したモリブデン4000 Åの2層膜のホトレジストによりパターンマスクを形成し、実施例3と同一の条件下でエッチングを行なった。この2層膜のエッチングは3分で終了した。下地SiO₂、ホトレジストマスクに対する選択性は13及び7であつた。また、エッチングパターンは異方性形状を示し、下地表面に汚染は観察されなかつた。

実施例5

Si基板上に1 μmのPSGを形成し、ホトレジストによりマスクパターンを形成し、試料をアノード上に載置して、カソード、アノード間のギャップを8 mmとして、C₃F₈Oガス50 ml/min流し、ガス圧力70 pa、高周波出力1.5 KWでPSGのエッチングを行なった。その結果PSGのエッチ速度2200 Å/min、シリコン及びホトレジストに対する選択比はそれぞれ20、11が得られた。この条件でポリマの形成は全くなく、下地Si表面の荒れや、汚染は観察されなかつた。

実施例6

SiO₂上のAl合金膜をRIEにより塩素を含むガス、例えばCOCl₂またはBOCl₃混合ガスによりエッチングを終了したのち、ガスをC₃F₈Oと置換し、100 ml/minの流量と30 pa 0.6 KWの条件で1分間のプラズマ処理を行なった。そのあと、本試料を空気中に長時間放置してもAlの腐食は発生しなかつた。また、Al除去後の下地表面にポリマーの形成は観察されなかつた。